



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E
BIOLÓGICA**

**RECUPERAÇÃO DE CAROTENOIDES DO ÓLEO DE
PALMA HÍBRIDO ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM
RESINA POLIMÉRICA: CINÉTICA E EQUILÍBRIO**

Ludmila Carolina Prado Tavares Vidoca

Brasília – DF

2018

Ludmila Carolina Prado Tavares Vidoca

**Recuperação de carotenoides do óleo de palma híbrido
através da adsorção em resina polimérica: cinética e
equilíbrio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologias Química e Biológica da Universidade de Brasília como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Química e Biológica.

Orientadora: Dra. Simone Monteiro e Silva

Brasília – DF

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Ludmila Carolina Prado Tavares Vidoca**, matrícula nº **16/0098505**, intitulada ***“Recuperação de carotenoides do óleo de palma híbrido através da adsorção em resina polimérica: cinética e equilíbrio”***, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 27 de fevereiro de 2018.

Prof.^a Dra. Simone Monteiro e Silva
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior
Membro Titular (UFC)

Prof.^a Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fabricio Machado Silva
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 27 de fevereiro de 2018.

*Dedico este trabalho as extraordinárias pessoas que me ensinaram
a amar e a sorrir: minha mãe e meu pai.*

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida e incessante presença.

A meus pais, grandes exemplos de educadores na minha vida e na de tantos outros.

Aos meus irmãos Marco Aurélio e Rodrigo, os primeiros amigos e amores da minha vida.

A toda a minha família, principalmente àqueles que abriram as portas aqui em Brasília e me acolheram com tanto amor e carinho.

A minha incrível professora orientadora Dra. Simone Monteiro e Silva, pela paciência e companheirismo durante todo este percurso.

A todos os professores que passaram pela minha vida.

A os meus companheiros do LDPQ, tornando os dias de laboratório mais leves e divertidos.

A todos os técnicos e professores do Instituto de Química da Universidade de Brasília, que me auxiliaram ao longo deste trabalho.

A todas as pessoas que conheci em Brasília, fazendo deste estranho lugar o meu lar.

Agradecimento especial à FAP-DF, CAPES, pelo suporte financeiro, CNPq pela bolsa de estudo.

Enfim, a todos que passaram na minha vida, fazendo este trabalho tornar-se real, minha mais profunda gratidão.

*“A glória da amizade não é a mão estendida,
nem o sorriso carinhoso, nem mesmo a
delícia da companhia. É a inspiração
espiritual que vem quando você descobre que
alguém acredita e confia em você.”*

Ralph Waldo Emerson

RESUMO

Carotenoides são utilizados como corante alimentício, e também como nutracêuticos, por possuírem atividade em vitamina A e serem potentes antioxidantes. Dentre os carotenoides, destacam-se α - e β -caroteno, conhecidos por serem os principais precursores da vitamina A. O óleo de palma possui um alto teor em carotenoides, principalmente β -caroteno, entretanto os carotenoides do óleo de palma bruto são destruídos no seu refino, inviabilizando sua recuperação no processo. O objetivo principal deste trabalho foi estudar a recuperação de carotenoides provenientes do óleo de palma bruto a partir de processos de adsorção e dessorção em batelada usando resina polimérica HP-20 (*Sigma-Aldrich*). Ainda, foi avaliado a performance da resina polimérica após sofrer um processo de regeneração. Foram estudados a cinética e equilíbrio de adsorção para avaliação dos efeitos de temperatura e concentração micelar inicial. Curvas de cinética foram levantadas nas temperaturas de 30, 40 e 50°C com concentração micelar inicial de 10, 20 e 30 % óleo. Os modelos de cinética de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem foram ajustados aos dados experimentais. De acordo com os dados estatísticos, verificou-se que ambos os modelos representaram os dados experimentais. Os resultados ainda mostraram que aumento da temperatura favorece velocidade de adsorção, entretanto diminui a capacidade adsortiva de carotenoides, e que nas maiores concentrações micelares trabalhadas houve um aumento da capacidade adsortiva da resina, entretanto a velocidade de adsorção apresentou uma queda. Em todos os casos, o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 40 minutos. Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção foram avaliados por meio das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin. A isoterma de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais em todos os casos estudados. A capacidade máxima de adsorção de Langmuir foi de 0,8221 mg·g⁻¹ para resina nova e 0,7971 mg·g⁻¹ para resina regenerada, a 30°C. Nas menores concentrações trabalhadas, a quantidade de carotenoides recuperada foi de aproximadamente 0,8 mg·g⁻¹ de óleo. Já nas maiores concentrações micelares, houve uma recuperação de cerca de 0,4 mg·g⁻¹ de óleo.

Palavras-chaves: carotenoides, adsorção, cinética, equilíbrio, recuperação, resina polimérica.

ABSTRACT

Carotenoids are used as food colorant, and also as nutraceuticals, because they may present activity in vitamin A and they are potent antioxidants. Among carotenoids, α - and β -carotene stand out, known as the main precursors of vitamin A. Palm oil has a high content of carotenoids, mainly β -carotene. However, the carotenoids of crude palm oil are destroyed during its refining, making impossible its recovery. The main objective of this work was to study the recovery of carotenoids from crude palm oil by batch adsorption and desorption processes using the polymeric resin HP-20 (Sigma-Aldrich). Moreover, the performance of the polymer resin was evaluated after undergoing a regeneration process. The kinetics and adsorption equilibrium were evaluated for the effects of temperature and initial micellar concentration. Kinetic curves were carried out at temperatures of 30, 40 and 50°C and at initial micellar concentration of 10, 20 and 30% oil. Kinetic models of pseudo-first-order and pseudo-second order were fitted to the experimental data. According to the statistical analysis, it was verified that both models represented experimental data. The results still showed that temperature increased the adsorption velocity, however, decreases the adsorptive capacity of carotenoids. Additionally, higher micellar concentrations increased the resin adsorptive capacity, but decreased adsorption velocity. In all cases, equilibrium was reached after approximately 40 minutes. Experimental data of adsorption equilibrium were fitted to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. Langmuir isotherm presented the best fit to the experimental data in all the studied cases. The maximum adsorption capacity of Langmuir was 0.8221 mg·g⁻¹ for fresh resin and 0.7971 mg·g⁻¹ for regenerated resin, at 30°C. At the lowest studied concentrations, the amount of carotenoids recovered were about 0.8 mg·g⁻¹ of oil. At the highest micellar concentrations studied, there was a recovery of about 0.4 mg·g⁻¹ of oil.

Keywords: carotenoids, adsorption, kinetics, equilibrium, recovery, polymeric resin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fruto da palma, indicando as partes de onde se extraem o óleo de palma e palmiste.	5
Figura 2 – Óleo de palma bruto e refinado.	7
Figura 3 – Estrutura dos principais carotenoides: xantofilas à esquerda e carotenos à direita.	9
Figura 4 – Produção de Retinol (Vitamina A) por conversão dos principais carotenoides.	11
Figura 5 – Estrutura química do estireno-divinilbenzeno.	26
Figura 6 – Resina HP-20 (a) nova após o pré-tratamento (b) depois dos ensaios de adsorção/dessorção (c) regenerada com n-hexano.	29
Figura 7 – Concentração de carotenoides totais expressos em β -caroteno em função do tempo, na temperatura de 30°C usando resina nova e regenerada.	33
Figura 8 – Modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo segunda ordem ajustados para os dados experimentais de concentração inicial 20 % óleo em IPA e 50°C.	35
Figura 9 – Modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo segunda ordem ajustados para os dados experimentais de concentração inicial 30 % óleo em IPA e 50°C.	36
Figura 10 – Modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo segunda ordem ajustados para os dados experimentais de concentração inicial 10 % óleo em IPA e 50°C.	36
Figura 11 – Variação percentual da quantidade adsorviva no equilíbrio (Q_e) de pseudo-segunda ordem, entre resina nova e regenerada.	37
Figura 12 – Modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo segunda ordem ajustados para os dados experimentais de concentração inicial 10 % óleo em IPA e 30°C.	38
Figura 13 – Modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo segunda ordem ajustados para os dados experimentais de concentração inicial 20 % óleo em IPA e 30°C.	39
Figura 14 – Modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo segunda ordem ajustados para os dados experimentais de concentração inicial 30 % óleo em IPA e 30°C.	39
Figura 15 – Modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo segunda ordem ajustados para os dados experimentais de concentração inicial 10 % óleo em IPA e 40°C.	42
Figura 16 – Modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo segunda ordem ajustados para os dados experimentais de concentração inicial 20 % óleo em IPA e 40°C.	42
Figura 17 – Modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo segunda ordem ajustados para os dados experimentais de concentração inicial 30 % óleo em IPA e 40°C.	43
Figura 18 – Ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de carotenoides em resina HP-20 na temperatura de 30°C.	48
Figura 19 – Ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de carotenoides em resina HP-20 na temperatura de 40°C.	48
Figura 20 – Ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de carotenoides em resina HP-20 na temperatura de 50°C.	49
Figura 21 – Variação percentual da capacidade adsorviva de Langmuir (Q_m) entre resina nova e regenerada.	49

Figura 22 – Dessorção em <i>n</i> -hexano: variação da concentração de carotenoides totais expressos em β -caroteno em função do tempo, na temperatura de 30°C, usando resina saturada nova e regenerada.....	52
Figura 23 – Dessorção em <i>n</i> -hexano: variação da concentração de carotenoides totais expressos em β -caroteno em função do tempo, na temperatura de 40°C, usando resina saturada nova e regenerada.....	53
Figura 24 – Dessorção em <i>n</i> -hexano: variação da concentração de carotenoides totais expressos em β -caroteno em função do tempo, na temperatura de 50°C, usando resina saturada nova e regenerada.....	54
Figura 25 – Espectro de UV-vis para a micela de 5 % óleo a 30°C dos ensaios de equilíbrio de adsorção.	58
Figura 26 – Espectro de UV-vis para a micela de 50 % óleo a 30°C dos ensaios de equilíbrio de adsorção.	58
Figura 27 – Concentração de carotenoides totais expressos em β -caroteno em função do tempo, na temperatura de 40°C usando resina nova e regenerada.	70
Figura 28 – Concentração de carotenoides totais expressos em β -caroteno em função do tempo, na temperatura de 50°C usando resina nova e regenerada	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de carotenoides encontrado no óleo de palma bruto.	14
Tabela 2 – Trabalhos envolvendo recuperação de carotenoides em diversas condições.....	15
Tabela 3 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.	18
Tabela 4 – Propriedades da resina polimérica Diaion® HP-20.	25
Tabela 5 – Caracterização do óleo de palma bruto híbrido: Perfil de ácidos graxos livres, teor de AGL expresso em porcentagem de ácido palmítico, carotenos totais e valor DOBI.	28
Tabela 6 – Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira-ordem (PO1) e pseudo-segunda-ordem (PO2) por ajuste computacional não-linear dos dados experimentais de adsorção em resina nova e regenerada usando diferentes concentrações micelares iniciais.....	34
Tabela 7 – Parâmetros das isotermas de adsorção de carotenoides em resina HP-20 nova e regenerada obtidos através de ajuste computacional não-linear.	44
Tabela 8 – Eficiência do processo de recuperação de carotenoides do óleo de palma e massa de carotenoides recuperada usando resina nova.	55
Tabela 9 – Eficiência do processo de recuperação de carotenoides do óleo de palma e massa de carotenoides recuperada usando resina regenerada.....	56
Tabela 10 – Comprimento de onda dos máximos de absorbância característicos dos principais carotenoides encontrados no óleo de palma.	57
Tabela 11 – Dados experimentais usados para os cálculos de eficiência de recuperação dos carotenoides.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácidos Graxos Livres
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
B	constante da isoterma de Temkin relacionada ao calor de adsorção ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
C_e	concentração do adsorbato na micela no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
C_0	concentração inicial do adsorbato na micela ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i> (ácido desoxirribonucleico)
DOBI	<i>Deterioration Of Bleachability Index</i>
IPA	Álcool isopropílico
HPLC	<i>High Pressure Liquid Chromatography</i>
K_F	Freundlich constante da isoterma de $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})^n$ relacionada com a capacidade de adsorção
K_L	constante da isoterma de Langmuir ligada à energia de adsorção ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)
K_T	constante de ligação no equilíbrio da isoterma de Temkin ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
LDL	<i>Low Density Lipoproteins</i> (lipoproteínas de baixa densidade)
LDPQ	Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos
m_{micela}	massa total da micela de adsorção (g)
$m_{n\text{-hexano}}$	massa de n -hexano usado na dessorção (g)
M	massa de resina (g)
n	intensidade de adsorção
nm	nanômetros
ppm	partes por milhão
PO1	pseudo-primeira-ordem
PO2	pseudo-segunda-ordem
Q_e	quantidade de soluto adsorvida pelo adsorvente no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Q_m	constante de Langmuir da capacidade máxima de adsorção teórica na monocamada ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Q_t	quantidade de soluto adsorvida em dado tempo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
R	constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
R^2	coeficiente de correlação
RN	Resina nova

RNA	<i>Ribonucleic acid</i> (ácido ribonucleico)
rpm	rotações por minuto
RR	Resina regenerada
T	temperatura absoluta (K)
t_R	tempo de relaxação
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
UVA	Ultravioleta A
UV-vis	<i>Ultraviolet-visible spectroscopy</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. ÓLEO DE PALMA	4
3.1.1. <i>Composição do óleo de palma</i>	6
3.1.2. <i>Refino do óleo palma</i>	6
3.2. CAROTENOIDES.....	8
3.2.1. <i>Carotenoides como nutracêuticos e precursores de Vitamina A</i>	10
3.2.2. <i>Aplicações e mercado</i>	13
3.3. RECUPERAÇÃO DE CAROTENOIDES DO ÓLEO DE PALMA POR ADSORÇÃO	13
3.4. ADSORÇÃO	16
3.4.1. <i>Tipos de adsorção</i>	17
3.4.2. <i>Cinética de adsorção</i>	18
3.4.3. <i>Equilíbrio de adsorção</i>	20
3.4.3.1. <i>Isoterma de Langmuir</i>	21
3.4.3.2. <i>Isoterma de Freundlich</i>	22
3.4.3.3. <i>Isoterma de Temkin</i>	23
3.5. DESSORÇÃO	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1. MATERIAL	25
4.2. EQUIPAMENTOS E REAGENTES	26
4.3. MÉTODOS	27
4.3.1. <i>Caracterização do Óleo de Palma</i>	27
4.3.2. <i>Determinação de carotenos totais por UV-Vis</i>	28
4.3.3. <i>Pré-tratamento da resina</i>	29
4.3.4. <i>Regeneração da resina</i>	29
4.3.5. <i>Experimentos de adsorção e dessorção</i>	30
4.3.5.1. <i>Cinética de adsorção</i>	30
4.3.5.2. <i>Equilíbrio de adsorção</i>	31
4.3.5.3. <i>Tempo de dessorção e eficiência de recuperação</i>	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	33

5.2.	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	43
5.3.	DESSORÇÃO	51
5.3.1.	<i>Tempo de dessorção</i>	<i>51</i>
5.3.2.	<i>Eficiência de recuperação dos carotenoides do óleo de palma por adsorção em resina polimérica</i>	<i>54</i>
5.3.3.	<i>Espectros de UV-vis</i>	<i>56</i>
6.	CONCLUSÕES.....	60
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	61
	REFERÊNCIAS	62
	APÊNDICE A - DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE CAROTENOIDES TOTAIS EXPRESSOS EM B-CAROTENO EM FUNÇÃO DO TEMPO	70
	APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS PARA O CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DOS CAROTENOIDES DO ÓLEO DE PALMA.....	72

1. INTRODUÇÃO

A produção global de óleos vegetais nas últimas décadas vem crescendo, motivada principalmente pelo aumento populacional de países em desenvolvimento, como Índia, Brasil e China. Outros fatores que contribuem para a expansão deste setor industrial é a substituição de óleos de origem animal pelo uso de óleos vegetais, juntamente com o significativo avanço tecnológico e custo de produção mais baixos (MONTEIRO; HOMMA, 2014).

O óleo de palma é uma cultura muito importante, do ponto de vista social e econômico. A produção de óleo de palma cresceu com a demanda global de óleos vegetais, sendo que na última década sua produção dobrou (MOZZON et al., 2013; KHATUN et al., 2017).

A maior parte das plantações de palma comerciais do mundo consiste da palma africana (*Elaeis guineensis*), chamada também de dendezeiro. Todavia, desde 1969, híbrido interespecífico entre palma americana – caiaué (*Elaeis oleifera*) – e palma africana tem sido explorado, com o objetivo de desenvolver uma palma tão produtiva quanto a africana, e também com alta resistência a doenças e pragas (MOZZON et al., 2013).

Rico em uma gama de antioxidantes e fitonutrientes, como tocoferol/tocotrienol, diversos carotenoides – com grandes quantidades de α - e β -caroteno (principais precursores da vitamina A) – nenhum outro óleo vegetal possui uma combinação natural tão única de fitonutrientes (SANGKHARAK et al., 2016).

Entretanto, antes de prosseguir para os setores industriais que o utilizam (tais como indústria alimentícia, cosméticos, e mais recentemente na produção de biocombustíveis) (KHATUN et al., 2017), o óleo de palma passa por uma série de processos para retirar compostos indesejáveis como fosfolipídios, ácidos graxos livres, produtos de oxidação, pigmentos entre outros (RIBEIRO et al., 2018).

Porém, nem todos estes compostos são indesejáveis. Esta série de procedimentos requeridos para assegurar a distribuição industrial do óleo de palma é responsável por destruir os carotenoides encontrados na matriz oleaginosa (GONÇALVES et al., 2016; RIBEIRO et al., 2018). Esta remoção dos carotenoides do óleo de palma antes de ser incorporado em outros alimentos é necessária para remover a cor vermelha característica do óleo, o que poderia alterar a aparência dos produtos (AHMAD et al., 2009a). Segundo Mayamol et al. (2007), a quantidade de β -

caroteno destruída no branqueamento do óleo conseguiria suprir a deficiência de vitamina A do mundo inteiro.

A ingestão regular de carotenoides, em especial β -caroteno – carotenoide com maior pro-atividade em vitamina A – constantemente vem sendo alvo de vários estudos na área da medicina preventiva (BURRI, 1997; FIEDOR; BURDA, 2014; MAY; NESARETNAM, 2014; SLUIJS et al., 2015; SILVA et al., 2016). Os maiores efeitos reportados pelo seu consumo são na prevenção de doenças cardiovasculares, distúrbios de visão, alguns tipos de câncer (cólon, esofágico, bucal, faringe e laringe), distúrbios neurológicos e doenças imunológicas, além de serem potentes antioxidantes (AMBRÓSIO; CAMPOS; FARO, 2006; FIEDOR; BURDA, 2014; MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

Resinas macroporosas de adsorção são polímeros altamente reticulados, com grande área superficial e numerosos poros permanentes. Muitas pesquisas desenvolvidas nos últimos anos vêm provando a eficiência da aplicação dessas resinas no processo de adsorção-dessorção de compostos bioativos. As vantagens de se usar tais resinas inclui alta capacidade de adsorção, baixos custos operacionais e fácil regeneração (SOTO et al., 2017).

Processos de adsorção com o emprego de resina polimérica HP-20 para recuperação de carotenoides provenientes da palma vêm sendo estudados. (BAHARIN et al., 1998; CHAN et al., 2000; LATIP et al., 2006; KUPAN et al., 2016). Chan et al. (2000) e Latip et al. (2000) investigam a performance de alguns adsorventes sintéticos, entretanto limitam-se a responder somente esta questão, não fazendo estudos mais aprofundados sobre o processo de recuperação de carotenoides do óleo de palma. Já o propósito dos estudos de Baharin et al. (1998) e Kupan et al. (2016) é avaliar a recuperação de carotenoides do óleo de palma através da extração por HPLC.

Nota-se que, apesar do grande número de pesquisas, ainda há uma falta de dados de caráter físico-químico sobre a extração de carotenoides por adsorção em resina polimérica num sistema real. Além disso, os estudos já realizados envolvendo este tipo de metodologia não usam óleo de palma híbrido. Assim, estudos que exploram a recuperação de carotenoides usando este novo e promissor óleo de palma híbrido são fundamentais para aprimoramento da tecnologia.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo geral o estudo da recuperação de carotenos a partir de um sistema contendo óleo de palma e solvente orgânico por meio da adsorção em batelada em resina polimérica.

2.2. Objetivos específicos

- Estudo da cinética de adsorção de carotenos provenientes do óleo de palma em resina polimérica e sua modelagem;
- Investigar as condições de equilíbrio da adsorção e modelagem das isotermas de equilíbrio;
- Avaliação do desempenho da resina polimérica após processo de regeneração, aplicando os mesmos estudos quando usada resina nova, para comparação dos materiais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Óleo de palma

O óleo de palma atualmente é o óleo vegetal mais consumido do mundo (SAMPAIO et al., 2013; CAMILLO et al., 2014; KANNAN; GUNDAPPA, 2014; RIBEIRO et al., 2018), e a tendência do seu mercado é crescer de acordo com o aumento populacional mundial (MONTEIRO; HOMMA, 2017). Segundo os dados estatísticos da USDA (*United States Department of Agriculture*), a estimativa para a safra de 2016/17 foi de aproximadamente 63 milhões de toneladas. Dentre os produtores, destacam-se Indonésia e Malásia, onde a soma da produção desses dois países corresponde a mais de 86 % da produção mundial (USDA, 2016).

No ranking mundial, o Brasil ocupa a décima segunda posição, produzindo mais de 300 mil toneladas por ano de óleo de palma, representando 0,52 % da produção mundial (USDA, 2016). O estado de maior produção é o Pará, no norte do país, concentrando 95 % da produção brasileira (MONTEIRO; HOMMA, 2017). A cultura da palma, fruto de onde se extrai o óleo, ocupa aproximadamente 8 % das terras alocadas para o cultivo de oleaginosas, e este óleo representa quase um terço da produção global de óleos vegetais (ABRAPALMA, 2015).

O grande atrativo do óleo de palma, e que o destaca dentre outros óleos vegetais, é sua alta produtividade por área plantada (MONTEIRO et al., 2016), chegando a produzir duas vezes mais que a soja, e até 10 vezes mais do que outras oleaginosas. Sua versatilidade permite aplicá-lo em diversos segmentos da indústria alimentícia, como na produção de margarinas, cremes, sorvetes, chocolates e biscoitos, e também em outros setores industriais, como na fabricação de produtos de higiene e limpeza, cosméticos, fármacos e lubrificantes (ABRAPALMA, 2015). Para a produção de biodiesel, ainda que restrito, o uso do óleo de palma vem ganhando incentivos governamentais para estimular sua integração na cadeia de biocombustíveis (ALVES et al., 2013; REIS; LIMA; PEREZ, 2017).

Além do óleo de palma, outro óleo é extraído do fruto da palma, o óleo de palmiste. Apesar de originarem do mesmo fruto, estes dois óleos apresentam uma composição química bem distinta. O óleo de palma vem do mesocarpo do fruto (polpa), rico em compostos antioxidantes naturais, como carotenos e tocoferóis (SAMPAIO et al., 2013; KANNAN; GUNDAPPA, 2014), já o óleo de palmiste é extraído

da amêndoa da palma (RUTZ et al., 2017). Devido a sua composição em ácidos graxos de cadeia curta e baixo grau de instauração, o óleo de palmiste apresenta características atrativas para a produção de cosméticos, o aplicando como substituto da manteiga de cacau (ABRAPALMA, 2015). A Figura 1 mostra a aparência do fruto de palma, apontando as partes das quais os óleos são extraídos.



Figura 1 – Fruto da palma, indicando as partes de onde se extraem o óleo de palma e palmiste.
Fonte: Adaptado de SUNDRAM (2016).

A maior parte do cultivo de palma mundial consiste da palma africana (dendezeiro) – *Elaeis guineensis* – que apresenta alta produtividade. Entretanto, existe outra espécie de palma, *Elaeis oleifera*, originada da América do Sul e América Central (ALVES et al., 2013; CAMILLO et al., 2014). A palma americana (caiaué) apresenta uma grande resistência a pragas e doenças, como por exemplo o amarelo fatal, doença que afeta principalmente a cultura de palma no Brasil, porém, esta não é explorada comercialmente devido sua baixa produtividade (ALVES et al., 2013; CAMILLO et al., 2014; MONTEIRO; HOMMA, 2017). A palma americana vem sendo explorada para o melhoramento genético do dendezeiro, gerando um cultivar interespecífico resultado da hibridização dessas duas espécies, combinado as melhores características – alta produtividade da palma africana e resistência a doenças da palma americana – de cada uma delas. O óleo gerado por esta hibridização ainda apresenta uma composição rica em ácidos graxos insaturados (ALVES et al., 2013), além de uma menor acidez (MOZZON et al., 2013; RIBEIRO et

al., 2018). Contudo, não são encontrados na literatura dados de processamento do óleo de palma híbrido.

3.1.1. Composição do óleo de palma

Aproximadamente 50 % do óleo de palma do dendezeiro (*E. guineensis*) é composto de ácidos graxos saturados, onde 44 % é ácido palmítico (C16:0), 5 % ácido esteárico (C18:0), traços de ácido Mirístico (C14:0), ácidos graxos insaturados com 40 % de ácido oleico (C18:1), e 10 % de ácido linoleico poli-insaturado (C18:2). O híbrido interespecífico (*E. guineensis* x *E. oleifera*) tem um perfil em ácidos graxos intermediário entre as espécies parentais *Elaeis* para a maioria dos ácidos graxos (MONTROYA et al., 2014).

O óleo de palma é conhecido por ser uma grande fonte natural de α - e β -caroteno (500 – 3500 ppm), além de ser uma fonte rica em tocoferóis (700 – 1000 ppm), conhecidos por suas funções de provitamina A e vitamina E, respectivamente, além de serem potentes antioxidantes (MAYAMOL et al., 2007; AHMAD et al., 2008). Apesar desses fitonutrientes corresponderem a menos de 1 % da composição do óleo, eles desempenham um papel importante para a estabilidade e qualidade do óleo de palma (MAY; NESARETNAM, 2014). Além disso, os carotenoides são os responsáveis pela coloração alaranjada deste óleo (AHMAD et al., 2008).

Um diferencial entre híbrido interespecífico e o óleo africano é justamente a quantidade de carotenoides em sua composição, onde a diferença chega a ser de duas vezes mais carotenos no híbrido, isto é evidenciado no trabalho de Ribeiro *et al.* (2018), onde o híbrido apresenta cerca de 1800 mg·kg⁻¹, já o óleo africano, 900 mg·kg⁻¹ (carotenos totais expressos em β -caroteno por grama de óleo).

3.1.2. Refino do óleo palma

Para a comercialização e encaminhamento para outros setores industriais, assim que o óleo é extraído do fruto da palma, é necessário submetê-lo a uma série de procedimentos físicos denominados refino, para a remoção de impurezas que são removidas dos frutos no processo de extração, como por exemplo fibras de mesocarpo, ácidos graxos livres, fosfolipídios, sabões, traços de metais e produtos da

oxidação (SILVA et al., 2013; RIBEIRO et al., 2018). Além disso, o processo de refino envolve a remoção de compostos responsáveis pela coloração do óleo, promovidos principalmente pelos carotenoides solubilizados na matriz oleaginosa. A cor do óleo é um parâmetro de qualidade, e é usada como base para sua aceitação ou rejeição no mercado. A cor escura do óleo de palma bruto comercialmente é associada com um óleo de baixa qualidade (AHMAD et al., 2009a), pois pode alterar a coloração do produto final. A Figura 2 ilustra a diferença de coloração do óleo de palma bruto e após o processo de refino.



Figura 2 – Óleo de palma bruto e refinado.
Fonte: Autoria própria.

O óleo de palma é preferencialmente refinado pela via física, que consiste basicamente em duas partes. A primeira etapa é um processo integrado de branqueamento/degomagem, seguido pela etapa de desacidificação. A primeira parte tem o objetivo de remover fosfolípidios, por precipitação, e uma parte dos carotenoides, por adsorção em terra clarificante, em temperaturas de 90 a 120°C. A segunda etapa remove os ácidos graxos livres por volatilização a altas temperaturas (acima de 200°C) e baixas pressões (abaixo de 5 mbar). Nesta etapa de desacidificação, os carotenos que não foram retirados no branqueamento sofrem degradação térmica (SILVA et al., 2013; RIBEIRO et al., 2018).

Então, o óleo de palma refinado, muito consumido indiretamente através de alimentos industrializados, não traz consigo os nutrientes que são responsáveis por oferecer benefícios a saúde. Além disso, a operação de adsorção em terra clarificante impossibilita a recuperação dos carotenos nela adsorvidos (KARO et al., 2014).

3.2. Carotenoides

Os carotenoides são um grupo de pigmentos naturais, onde estão caracterizadas mais de 600 estruturas (UENOJO; MARÓSTICA; PASTORE, 2007; MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017). São metabolizados por plantas, algas e bactérias fotossintéticas, e são responsáveis pelas cores amarela, laranja e vermelha de frutas e vegetais (SAINI; NILE; PARK, 2015). Dentre todos os corantes naturais, os carotenoides são os mais importantes e encontrados em maior quantidade. Além de possuírem alto poder de coloração, ainda podem apresentar atividade biológica, que estão associadas a inúmeros benefícios à saúde quando consumidos com regularidade. Tal fato vem destacando seu uso, não somente na indústria alimentícia mas também para a formulação de nutracêuticos, fármacos e cosméticos (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

Carotenoides são nutrientes lipossolúveis, classificados em dois grupos funcionais – carotenos e xantofilas – de acordo com sua composição (SAINI; NILE; PARK, 2015). São em sua grande maioria tetraterpenos (C_{40}), formados a partir da combinação de 8 unidades de isopreno (C_5). A grande diversidade dos carotenoides surge de reações de ciclização, substituição, eliminação, adição e rearranjos na molécula de fitoeno ($C_{40}H_{64}$). Além disso, modificações das cadeias poliênicas originam carotenoides acíclicos (como o licopeno), monocíclicos (como o γ -caroteno), ou bicíclicos (como α - e β -caroteno). A cadeia poliênica pode ter de 3 a 15 ligações conjugadas, e o comprimento do cromóforo determina a cor da molécula e o espectro de absorção (UENOJO; MARÓSTICA; PASTORE, 2007; MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017). A cor dos carotenoides está relacionada com o número de duplas ligações conjugadas, onde é necessário a estrutura apresentar pelo menos 7 duplas ligações conjugadas para o carotenoide apresentar uma cor perceptível. Além disso, a cor dos carotenoides vai do vermelho ao amarelo de acordo com o decaimento deste número (RIBEIRO et al., 2018).

Assim, a propriedade de absorção de luz fornece um dos primeiros critérios para identificar e caracterizar carotenoides. Estes absorvem a luz fortemente e exibem bandas de absorção principal intensas na região visível, ou, em alguns casos, na região do UV. Contudo, o espectro de UV-Vis só consegue fornecer informações sobre o cromóforo da molécula, e não diz nada a respeito da presença de grupos funcionais (BRITTON; LIAAEN-JENSEM; PFANDER, 2004).

Carotenoides cuja estrutura química consiste em hidrocarbonetos são chamados de carotenos. Seus derivados oxigenados são as xantofilas, que contêm oxigênio como grupo funcional na forma de hidroxilas, grupos ceto e epóxi (SAINI; NILE; PARK, 2015). Grande parte das xantofilas são encontradas em vegetais de folhas verdes e quase todos carotenos são encontrados em vegetais de cores amarelo e laranja (ZEB; MEHMOOD, 2004; SAINI; NILE; PARK, 2015).

Sua estrutura característica de um sistema com ligações duplas conjugadas influenciam suas propriedades químicas, bioquímicas e físicas (BOLHASSANI; KHAVARI; BATHAIE, 2014), determinando sua potencial atividade biológica. As cadeias poliênicas características dos carotenoides permitem que esta absorva energia em excesso de outras moléculas, enquanto a natureza dos grupos terminais específicos em carotenoides pode influenciar sua polaridade. O primeiro pode explicar as propriedades antioxidantes que carotenos biológicos têm, enquanto que este último pode explicar as diferenças nos meios que os carotenoides individuais interagem com as membranas biológicas (ZEB; MEHMOOD, 2004).

Os carotenoides mais importantes são α -caroteno, β -caroteno, β -criptoxantina, luteína, violaxantina, neoxantina e licopeno (ZEB; MEHMOOD, 2004). Algumas dessas estruturas podem ser visualizadas na Figura 3.

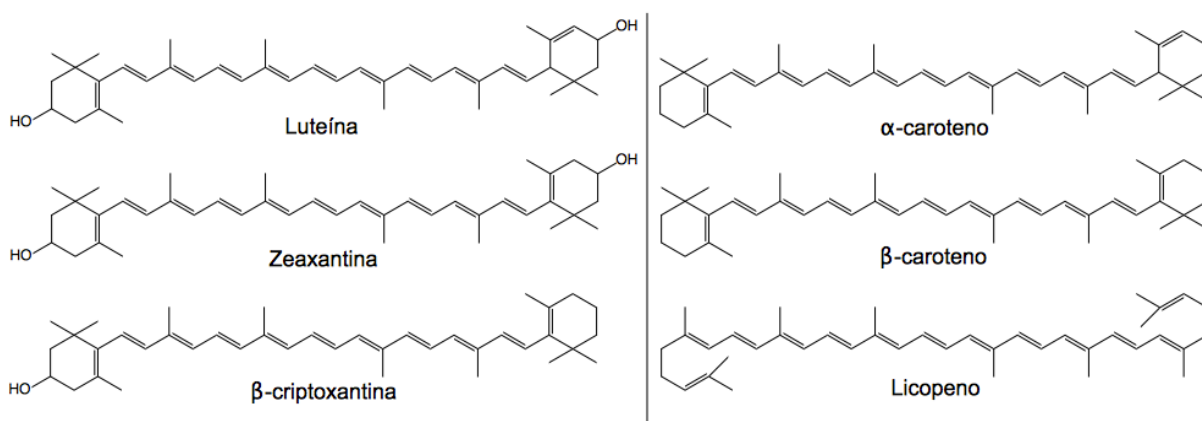


Figura 3 – Estrutura dos principais carotenoides: xantofilas à esquerda e carotenos à direita.
Fonte: Adaptado de SAINI; NILE; PARK (2015).

Há diversos estudos cujo propósito é analisar as propriedades nutricionais dos carotenoides no corpo humano com o intuito da prevenção contra doenças degenerativas (VON LINTIG; SIES, 2013). O grande consumo de alimentos que possuem carotenos pode oferecer um efeito protetor ao aumentar a resistência à oxidação do colesterol LDL, diminuindo danos ao DNA e induzindo maiores atividades de reparo no corpo humano. Alguns estudos indicam que produtos naturais podem ser melhores que a ingestão diária de suplementos (BOLHASSANI; KHAVARI; BATHAIE, 2014).

Evidências epidemiológicas sugerem que a ingestão de β -caroteno pode inibir certos tipos de câncer e doenças mediadas por radicais livres. Em geral, vem sendo reconhecido que a ingestão de carotenoides traz efeitos benéficos contra câncer, doenças de coração e degeneração macular. Essas descobertas estimularam intensas investigações sobre o papel desses compostos como antioxidantes e reguladores do sistema imune (UENOJO; MARÓSTICA; PASTORE, 2007).

Além disso, carotenoides destacam-se por serem os corantes naturais mais usados na indústria alimentícia. Há fortes incentivo para o emprego de corantes naturais em alimentos devido a conscientização dos consumidores pelos problemas associados à ingestão de corantes artificiais (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

3.2.1. Carotenoides como nutracêuticos e precursores de Vitamina A

Aproximadamente 50 tipos de carotenoides dentre os mais 600 já conhecidos são precursores da vitamina A (AMBRÓSIO; CAMPOS; FARO, 2006). Qualquer carotenoide que contém pelo menos um anel de β -ionona não modificado pode sofrer clivagem e formar retinol (SAINI; NILE; PARK, 2015). β -caroteno, α -caroteno, γ -caroteno e β -criptoxantina são os principais carotenoides convertidos em vitamina A ou retinol no corpo humano (ZEB; MEHMOOD, 2004; SAINI; NILE; PARK, 2015). De todos os carotenoides, o β -caroteno é o que apresenta 100 % de atividade em vitamina A, pois é a única molécula capaz de produzir duas unidades de retinol (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017), como mostrado na Figura 4. Já o

α -caroteno apresenta apenas um anel, e possui 53 % de atividade em vitamina A (RIBEIRO et al., 2018).

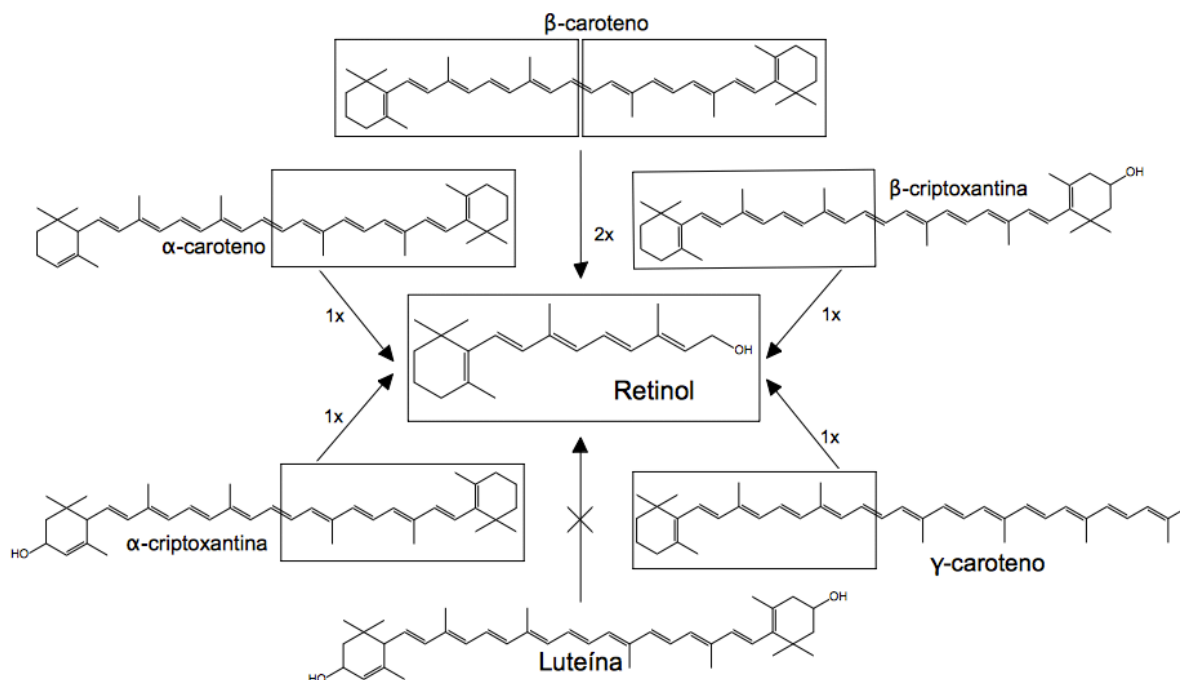


Figura 4 – Produção de Retinol (Vitamina A) por conversão dos principais carotenoides.
Fonte: Adaptado de PACHECO (2009).

Tanto os carotenoides precursores da vitamina A quanto os não precursores, como a luteína, zeaxantina e licopeno podem apresentar ação anticancerígena e outros benefícios à saúde (ZEB; MEHMOOD, 2004; AMBRÓSIO; CAMPOS; FARO, 2006). Estes dois primeiros carotenoides ficam armazenados na retina dos olhos. São encontrados em frutas e vegetais que apresentam coloração amarela. A luteína também é encontrada em vegetais de coloração verde, como brócolis, repolho e couve. Já o licopeno é encontrado em frutas e vegetais que possuem coloração vermelha, como tomate, uvas vermelhas, melancia, toranja rosa, mamão e damasco (ZEB; MEHMOOD, 2004).

As atividades antioxidantes dos carotenoides incluem: extinção de radicais livres, redução dos danos causados por espécies oxidantes reativas e inibição da peroxidação lipídica. Além disso, esses compostos facilitam a comunicação célula a célula que regula o crescimento celular. A eficácia dos carotenoides individuais pode depender de concentrações de outros carotenoides. Na verdade, os carotenoides podem interagir sinergicamente e a suplementação com apenas um único carotenoide pode se apresentar ineficaz (BOLHASSANI; KHAVARI; BATHAIE, 2014).

No organismo, o sistema de proteção antioxidante acontece de duas maneiras, a primeira se dá através de grupo de antioxidantes enzimáticos (produzidos no organismo) e a segunda de grupo de antioxidantes não-enzimáticos. Estes antioxidantes não-enzimáticos são adquiridos pela ingestão de vitamina C, vitamina E e carotenoides (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

Em decorrência de atividades celulares e do metabolismo do oxigênio, são formadas espécies reativas de oxigênio (ERO), causando danos a componentes celulares como proteínas, lipídeos, DNA e RNA, por meio de sua oxidação. O aumento da concentração de ERO acontece quando há um desequilíbrio entre a sua produção e a defesa resultante da ação dos antioxidantes. Este desequilíbrio pode desencadear processos multagênicos, cancerígenos e de envelhecimento (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

Como antioxidantes, os carotenoides apresentam mecanismos de ação física e química para neutralizar os efeitos de ERO. O mecanismo de ação física envolve transferência de energia. Já o mecanismo químico envolve reações químicas entre o carotenoide e espécies reativas de oxigênio (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

Os carotenoides capazes de realizar esta proteção antioxidante são aqueles que possuem cadeias acíclicas com 9 ou mais duplas ligações conjugadas. Por exemplo, o licopeno apresenta-se como uma molécula antioxidante mais eficiente que o β -caroteno, devido suas onze duplas ligações conjugadas configuradas numa cadeia aberta (DI MASCIO; KAISER; SIES, 1989). O β -caroteno ainda mantém seu interesse comercial, por sua abundância nas principais fontes e por apresentar 100 % de atividade vitamínica (SAINI; NILE; PARK, 2015). Ele é o carotenoide encontrado em maior abundância no soro humano (BOLHASSANI; KHAVARI; BATHAIE, 2014).

Ainda, β -caroteno protege a pele contra danos foto-oxidativos induzidos por radiação UVA. Sua aplicação tópica também protege a pele contra radicais livres gerados pela exposição à radiação infravermelha (FREITAS; LOPES; GASPAR, 2015). Ademais, o β -caroteno é responsável por intensificar e prolongar o bronzeado, devido ao seu acúmulo no tecido hipodérmico, conferindo a pele uma coloração dourada-bronzeada (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

3.2.2. Aplicações e mercado

O consumo de alimentos que levam corantes artificiais em sua composição tem sido associado com efeitos nocivos, tais como hiperatividade, citotoxicidade, genotoxicidade e ansiedade. Este cenário tem impulsionado o mercado consumidor a escolher produtos alimentícios à base de corantes naturais (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

Os carotenoides são aplicados como aditivos na alimentação de aves, a fim de prover coloração às gemas de ovos. Um outro emprego é sua incorporação ao longo da cadeia alimentar de diversos frutos do mar com alto valor de mercado, como camarão, lagosta, lagostim, truta e salmão, produzindo uma carne com coloração que varia do laranja ao vermelho (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

A disponibilidade de carotenoides no mercado global vem da extração a partir de fontes naturais, síntese química e rota biotecnológica. De acordo com o relatório da *Global Industry Analysts*, o mercado de carotenoides tem projeção para alcançar US\$1,7 bilhões até 2022. Ainda, o mercado caminha na direção do uso preferencial de carotenoides provenientes de fontes naturais, reduzindo assim a participação de carotenoides sintéticos (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

O mercado brasileiro de carotenoides, no período de 2010 a 2015, importou um total de 861.908 kg de carotenoides, movendo US\$11.859.268. Neste mesmo período, exportou apenas 11.109 kg, gerando US\$505.186 (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017).

3.3. Recuperação de carotenoides do óleo de palma por adsorção

Quando se trata da recuperação de carotenoides, existem diversos grupos de pesquisa desenvolvendo tecnologias com tal objetivo, utilizando-se de fontes de carotenoides variadas. Apesar de hoje o mercado ter uma preferência por carotenoides sintetizados por via biotecnológica (MESQUITA; TEIXEIRA; SERVULO, 2017), a quantidade de pesquisas geradas com o propósito de recuperar carotenoides diretamente de fontes naturais utilizando adsorção mostra um verdadeiro interesse em caminhar para a sua produção dessa maneira.

O óleo de palma é a fonte natural mais rica em carotenoides, no qual aproximadamente 90 % é de α - e β -caroteno (OOI et al., 1994). Juntando isto ao fato do óleo de palma ser o óleo mais produzido no mundo, e estes carotenoides serem retirados (descartando-os) para sua posterior comercialização (SAMPAIO et al., 2013), este se faz uma potencial fonte para recuperar carotenoides. Os carotenoides identificados no óleo de palma bruto africano (*E. guineenses*) estão discriminados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição de carotenoides encontrado no óleo de palma bruto.

Carotenoide	Composição (%)
Fitoeno	1,27
Fitoflueno	0,06
β -caroteno	56,02
α -caroteno	35,06
cis- α -caroteno	2,49
ξ -caroteno	0,69
γ -caroteno	0,33
δ -caroteno	0,83
Neurosporeno	0,29
β -zeacaroteno	0,74
α -zeacaroteno	0,23
Licopeno	1,30

Fonte: Adaptado de NG; CHOO (2016).

A recuperação de carotenoides via adsorção tem sido bem estudada, com o emprego de diversas fontes para sua concentração. As pesquisas sugerem o emprego de adsorvente tais quais sílica gel, sílica modificada, resinas poliméricas e derivados de carbono (MELO, 2016). Ainda, modelos de equilíbrio e cinética de adsorção apontam informações imprescindíveis para o desenvolvimento de processos de adsorção (BARROS, 2008; NASCIMENTO et al., 2014; MELO, 2016; FECHTNER; KIENLE, 2018).

A Tabela 2 a seguir mostra algumas pesquisas cujo intuito foi a investigação da extração carotenoides por adsorção.

Tabela 2 – Trabalhos envolvendo recuperação de carotenoides em diversas condições.

Referência	Fonte	Solvente	Adsorvente	Método	% Recuperação
AHMAD et al., 2008	Efluente da palma	<i>n</i> -hexano	Sílica gel	Coluna cromatográfica	34,8 e 36,3 %
AHMAD et al., 2009a	Solução de β -caroteno	<i>n</i> -hexano	Sílica gel, Florisil	Adsorção em batelada	11 a 22 % 21 a 72 %
AHMAD et al., 2009b	Efluente da palma	<i>n</i> -hexano	Sílica gel	Coluna cromatográfica	47 a 92 %
BAHARIN et al., 1998	Óleo de palma bruto	isopropanol/ <i>n</i> -hexano	Polímeros sintéticos	Coluna cromatográfica	40 a 65 %
CHAN et al., 2000	Óleo de palma	isopropanol	Polímeros sintéticos	Adsorção em batelada	46,97 %
DAMAYANTI et al., 2014	Óleo de palma	graxos/ metanol	Argila	Transesterificação + Adsorção + Dessorção (maceração)	72,03 %
KARO et al., 2014	Óleo de palma	etanol	Poliestireno sulfonato	Adsorção em batelada	78,75 %
LATIP et al., 2000	Óleo de palma	isopropanol	Polímeros sintéticos	Adsorção em batelada	30 a 62 %
MUHAMMAD et al., 2010	Solução de β -caroteno	isopropanol	Monólito de carbono	Adsorção em batelada	NR*
SANGKHARA K et al., 2016	Efluente da palma	solução de <i>n</i> -hexano- etanol	Sílica de casca e palha de arroz	Coluna cromatográfica	70,77 %

*NR: não reportado; Fonte: Adaptado de MELO (2016).

Aniza (1995) (*apud* CHAN et al., 2000) fez o estudo da adsorção de carotenoides usando diferentes tipos de adsorventes, como alumina ativada, sílica, ciclodextrina e resina polimérica HP-20. Foi verificado que o melhor adsorvente para concentrar carotenoides foi o HP-20.

Chan et al. (2000) procede o estudo comparando a eficiência da adsorção de carotenoides em diferentes resinas poliméricas com esta mesma matriz, sendo eles HP-20, Exa 31, Exa 32 e Exa 50. Estas resinas poliméricas se diferem em tamanho

de partícula, área superficial específica, raio do poro e densidade. Foi concluído que a resina polimérica HP-20 teve um desempenho superior comparado com as outras resinas de mesma matriz polimérica. A quantidade de carotenos adsorvida em HP-20 usando isopropanol como solvente foi de $0,3191 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, representando uma recuperação de 80,8 %.

Foi reportado também que a eficiência da recuperação de carotenoides por adsorção em HP-20 é melhor quando usa-se isopropanol como solvente, ao invés de *n*-hexano (BAHARIN et al., 1998; CHAN et al., 2000).

Diversos pesquisadores estudaram outros métodos para a recuperação de carotenoides, como por exemplo Joos et al. (2004), que estudou cinética de adsorção de alguns carotenoides na interface óleo/água, Raiol et al. (2006), estudou a adsorção de carotenoides do óleo de palma usando aluminas ativadas, Chuang e Brunner (2006) estudaram a concentração de componentes minoritários do óleo de palma usando CO_2 supercrítico e Hudiyono e Septian (2012) isolaram carotenoides usando α -amilase, β -amilase e celulase.

3.4. Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde há um processo de acumulação e concentração seletiva de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de um sólido. O material sólido sobre o qual ocorre a adsorção é denominado adsorvente, e a substância adsorvida chama-se adsorbato. A remoção do adsorbato da superfície do adsorvente é chamada de dessorção (RUTHVEN, 1984).

Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos porosos (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma importante operação, economicamente viável em muitos casos (BARROS, 2008). Industrialmente, as operações mais aplicadas para isolar e concentrar produtos de soluções diluídas são a adsorção e extração. A adsorção

tende a ter uma menor capacidade, mas uma maior seletividade que a extração (BELTER; CUSLLER; WEI-SHOU, 1988).

Biomoléculas adsorvem seletivamente em uma variedade de fases, e, conseqüentemente, técnicas de adsorção vêm se tornando bastantes comuns nas separações de bioprodutos, principalmente por apresentarem uma ótima resolução (KENNEDY; CABRAL, 1995).

3.4.1. Tipos de adsorção

O processo de adsorção pode ser subdividido em quatro tipos: adsorção química (ou quimissorção), adsorção física (ou fisissorção), adsorção de troca iônica, e adsorção específica, que pode ser por bioafinidade ou por exclusão de tamanho.

A quimissorção e fisissorção são classificadas de acordo com a natureza das forças envolvidas. No caso da adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca, que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Na quimissorção há troca ou partilha de elétrons entre as moléculas de adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso implica numa nova ligação química, e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção física é não específica e, às vezes, é similar ao processo de condensação. As forças de atração das moléculas do fluido e superfície do sólido são relativamente fracas e o processo de adsorção ocorre de forma exotérmica, onde o calor envolvido tem a mesma magnitude do calor de condensação (0,5 a 5,0 kcal·gmol⁻¹). O equilíbrio é normalmente rápido e facilmente reversível, uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena. A energia de ativação necessária para a adsorção física é em geral menor que 1 kcal·gmol⁻¹, já que as forças deste tipo de adsorção são fracas (SMITH, 1995).

A adsorção química tem uma característica importante, onde sua magnitude não excede a camada monomolecular. Esta limitação vem do fato de que as forças de valência que ligam as moléculas de adsorbato à superfície diminuem rapidamente com a distância (SMITH, 1995).

Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos, entretanto estes dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção entre a molécula ser adsorvida física ou quimicamente não é tão perceptível, pois muitas

vezes ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios de adsorção física (ADAMSON; GAST, 1997). De um modo geral, a Tabela 3 aponta as principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

Tabela 3 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
<ul style="list-style-type: none"> • Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes mais que o calor latente de vaporização).² • Formação de monocamadas ou multicamadas. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente significativa a baixas temperaturas.² Inespecífica.¹ • Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétron, embora possa haver polarização do adsorbato.² • Ocorre em toda a superfície do adsorvente, por isso é dita ser não localizada.¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização).² • Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura.² Específica.¹ • Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorbato e o adsorvente.² • Só ocorre nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada.¹

Fonte: ¹ NASCIMENTO et al. (2014); ² RUTHVEN (1984).

Na adsorção por troca iônica, a superfície do adsorvente é altamente carregada, onde os solutos que possuem cargas contrárias à superfície são seletivamente adsorvidos. Já a adsorção específica acontece por bioafinidade ou exclusão. A bioafinidade baseia-se principalmente nas propriedades biológicas ou funcionais entre adsorvente e adsorbato, cujo princípio deste processo é o isolamento seletivo de macromoléculas biológicas, através das propriedades dessas substâncias de se unirem reversivelmente a ligantes específicos (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997).

3.4.2. Cinética de adsorção

O estudo do desempenho do adsorvente do ponto de vista cinético é de extrema importância para o desenvolvimento da operação de adsorção. A análise

cinética fornece informações tais quais a taxa de remoção do adsorbato no fluido, assim verifica-se o tempo de residência necessário para a conclusão da adsorção (QIU et al., 2009). Isso implica que as informações da cinética de adsorção referem-se também ao tempo necessário para o sistema sólido-líquido entrar em equilíbrio (ATKINS, 1999). Além disso, a cinética de adsorção indica se a aplicação do material adsorvente é adequada (AZIZIAN, 2004), e a escala do equipamento necessária para a operação (QIU et al., 2009).

Os fatores que influenciam a cinética de adsorção são: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al., 2014).

Os dados de cinética e termodinâmica são essenciais para o entendimento do processo de adsorção e dessorção, entretanto, o estudo termodinâmico só traz informações sobre o estado final de equilíbrio do sistema. Contudo, a cinética refere-se às mudanças das propriedades químicas no tempo, e as taxas no qual essas mudanças ocorrem (AZIZIAN, 2004).

Diversos modelos são usados para analisar a cinética do processo de adsorção. Os mais utilizados são a equação de Lagergren ou pseudo-primeira-ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda-ordem (HO; MCKAY, 1999), descritos a seguir.

A equação que descreve o modelo de pseudo-primeira-ordem é:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Equação 1})$$

Integrando a Equação 1 nas condições de $t = 0$ a $t = t$ e $Q_t = 0$ a $Q_t = Q_t$, temos a equação:

$$Q_t = Q_e [1 + \exp(-K_1 t)] \quad (\text{Equação 2})$$

em que Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio, Q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t (min), e K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem.

A equação que descreve o modelo de pseudo-segunda-ordem é:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Equação 3})$$

Integrando a Equação nas condições de $t = 0$ a $t = t$ e $Q_t = 0$ a $Q_t = Q_t$, temos a equação na seguinte forma:

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (\text{Equação 4})$$

em que K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem.

O modelo de pseudo-segunda-ordem difere-se do de pseudo-primeira-ordem de Lagergren pois é baseado na capacidade de adsorção ao invés da concentração da solução (SILVA et al., 2013). Segundo AZIZIAN (2004), foi mostrado que uma alta concentração inicial de soluto em geral é convertida para o modelo de pseudo-primeira-ordem, já nos casos de baixa concentração inicial de soluto, o modelo de pseudo-segunda-ordem representa melhor os dados.

A coerência dos ajustes aos modelos cinéticos é analisada graficamente, verificando o valor do coeficiente de correlação da reta (R^2), que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste seja considerado satisfatório (YANG; AL-DURI, 2005).

3.4.3. Equilíbrio de adsorção

Uma detalhada descrição do equilíbrio de adsorção é crucialmente importante para o desenvolvimento do processo (YANG; AL-DURI, 2005; FECHTNER; KIENLE, 2018). Este estudo serve para responder algumas questões como: quantidade de adsorbato que é adsorvido numa certa quantidade do material; como esta quantidade adsorvida está relacionada com as variáveis de estado; onde as partículas adsorvidas se encontram, qual sua configuração; qual é a quantidade de energia para a remoção das partículas adsorvidas na superfície do adsorvente; qual é a força das ligações entre soluto e superfície.

O estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais requeridas para avaliar a afinidade e capacidade de um adsorvente, no qual este critério é essencial para a seleção de um certo adsorvente frente ao soluto de interesse (YANG; AL-DURI, 2005).

Quando o adsorvente entra em contato com o adsorbato, estas tendem a migrarem para a superfície daquele, até que seja atingido o equilíbrio, e a capacidade

de adsorção do adsorvente (Q_e) é determinada. (NASCIMENTO et al., 2014). O equilíbrio é alcançado quando a taxa de adsorção é a mesma que a taxa de dessorção das moléculas na superfície do adsorvente. Esta taxa em que a adsorção acontece é proporcional a força motriz, que é a diferença entre a quantidade já adsorvida em uma certa concentração e a quantidade que pode ser adsorvida nesta mesma concentração. No equilíbrio, esta diferença é igual a zero (CHAN et al., 2000).

A forma com que os dados estão dispersos determina qual isoterma é a mais adequada para descrever tais dados. Pode-se citar as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, sendo que as duas primeiras são comumente usadas devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.3.1. Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi o primeiro modelo que apresentou uma teoria consistente para a adsorção (SILVA et al., 2013). É um dos modelos mais aplicados para a representação de processos de adsorção, apresentando os seguintes pressupostos (DO, 1998):

- Existe um número definido de sítios ativos.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem uma com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

Assim, a capacidade do adsorvente é finita (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004). Uma vez que o adsorvente ocupa um sítio, não pode ocorrer nenhuma adsorção adicional. Isso significa que teoricamente um valor de saturação é alcançado, e todos os sítios da superfície que estão disponíveis para adsorção estão ocupados (ROBINSON et al., 2002; ÖZCAN; ÖZCAN, 2004).

A isoterma de Langmuir é regida pela seguinte equação (LANGMUIR, 1918):

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 5})$$

em que Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a quantidade de adsorbato por unidade mássica do adsorvente no equilíbrio, Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a constante de Langmuir da capacidade máxima de

adsorção teórica, C_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a concentração do soluto por unidade mássica da solução no equilíbrio e K_L ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)⁻¹ é a constante de Langmuir relacionada com a capacidade e taxa de adsorção (SILVA et al., 2013).

3.4.3.2. Isoterma de Freundlich

Ao contrário da isoterma de Langmuir, que é fundamentada em fortes bases teóricas, a isoterma de Freundlich é um modelo empírico, onde foi um dos primeiros a equacionar a relação entre quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (CIOLA, 1981; MCKAY, 1997).

Este modelo empírico descreve um processo reversível, pode ser aplicado para sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e não está restrito a formação de uma monocamada (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004). Isso implica que um aumento da concentração de adsorbato no sistema provoca um aumento na quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente. Teoricamente, a expressão que rege a isoterma de Freundlich pode levar a uma adsorção infinita do adsorbato (ALLEN et al., 2003).

A isoterma de Freundlich assume que os sítios que formam uma ligação mais forte são ocupados primeiro, e que a força de ligação vai diminuindo de acordo com o aumento da ocupação dos sítios (SILVA et al., 2013).

Então, Q_e pode ser calculado pela isoterma de Freundlich através da seguinte expressão:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 6})$$

em que Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a quantidade de adsorbato por unidade mássica do adsorvente no equilíbrio, C_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a concentração do soluto por unidade mássica da solução no equilíbrio, K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a constante de Freundlich para um adsorvente heterogêneo e $1/n$ é o fator de heterogeneidade. A constante de Freundlich (K_F) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e o fator n diz respeito a intensidade de adsorção e heterogeneidade da interação adsorbato-adsorvente.

Em geral, quando o valor de n está entre 1 e 10, a adsorção é favorável. Quanto maior o valor de n , menor será a relação $1/n$, e mais forte é a interação entre o adsorbato e adsorvente. Em comparação, se a relação $1/n$ for igual a 1, a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (COONEY, 1999; NASCIMENTO et al., 2014). Caso $1/n$ for maior que 1, o soluto tem uma maior

afinidade pelo solvente, implicando uma forte interação intermolecular entre eles (DELLE SITE, 2001).

3.4.3.3. Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin também é um modelo empírico e assume que o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento da ocupação dos sítios, devido a interação entre adsorvente e adsorbato (SILVA et al., 2013; SHIN; KIM, 2016). Ela é expressa da seguinte forma:

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (\text{Equação 7})$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (\text{Equação 8})$$

em que R ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) é a constante universal dos gases, T é a temperatura em Kelvin, K_T ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)⁻¹ é constante de ligação no equilíbrio correspondente à máxima energia de ligação, B ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) e b é a constante da isoterma de Temkin e está relacionado com o calor de adsorção.

3.5. Dessorção

O uso de resinas poliméricas para a recuperação de carotenoides torna-se interessante devido a possibilidade de realizar sua regeneração, tornando o processo cíclico (CHAN et al., 2000). Além do processo de dessorção ter que ser integrado como parte da operação de recuperação de carotenoides do óleo de palma, esta etapa consegue restabelecer em um certo grau a capacidade adsortiva do adsorvente.

A dessorção do composto de interesse é um passo crítico no que diz respeito ao isolamento e recuperação usando o processo de adsorção. Geralmente, a dessorção ocorre quando se usa condições que diminuem a afinidade entre adsorvente e adsorbato. Uma ótima condição de dessorção acontece quando tem a máxima recuperação do soluto usando volumes relativamente pequenos de solvente, ao mesmo tempo que não pode afetar a atividade química de ambos, adsorvente e adsorbato (REHN; REED, 1993 *apud* BARROS, 2008).

Um grau baixo de dessorção do adsorvente, juntamente com outras evidências, sugere que a adsorção está ocorrendo pelo processo de quimissorção (NAMASIVAYAM; PRABHA; KUMUTHA, 1998).

6. Conclusões

Este trabalho possibilitou a avaliação de um processo inovador para recuperação de carotenoides da fonte natural mais rica, o óleo de palma.

Os resultados permitiram verificar o processo de adsorção e dessorção de carotenoides proveniente do óleo de palma híbrido em resina polimérica HP-20, do ponto de vista cinético e de equilíbrio. Ainda, foi possível avaliar o desempenho da resina regenerada aplicando frente ao da resina nova.

Ambos os modelos, pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, representaram bem os dados, não sendo possível predizer o mais adequado. Foi visto que uma maior contração micelar inicial favorece a capacidade adsortiva da resina no equilíbrio, e que o aumento da temperatura desfavorece a adsorção.

Os dados de equilíbrio de adsorção dos carotenoides em resina polimérica HP-20 mostraram que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever a adsorção. Ainda nestes ensaios, observou-se também que o aumento da temperatura diminui a capacidade adsortiva da resina.

Os ensaios de dessorção mostraram que a recuperação de carotenoides do óleo de palma está acontecendo numa eficiência de aproximadamente 50 a 100 %, sendo que 100 % de recuperação foi alcançada na menor concentração micelar trabalhada, 5 % óleo, usando resina regenerada.

O estudo do uso de resina regenerada proporcionou resultados similares ao uso da resina nova, com um decaimento mínimo da capacidade adsortiva e eficiência global de recuperação de carotenoides, verificando a possibilidade de reutilização deste material na recuperação de carotenoides do óleo de palma.

De um modo geral, foi visto a possibilidade de recuperar carotenoides do óleo de palma com resina polimérica HP-20 nova e regenerada, e através da modelagem dos dados foi possível levantar dados essenciais para um futuro dimensionamento de leito fixo ou qualquer outro sistema de escoamento usando esta resina.

7. Perspectivas futuras

Como proposta futura para a sequência da pesquisa iniciada neste trabalho de mestrado, pretende-se usar novos solventes, tanto para a preparação da micela inicial, e especialmente o solvente usado na dessorção, devido a alta toxicidade do *n*-hexano. Além disso, estudar outros métodos de recuperação e outras fontes oleaginosas naturais de carotenoides.

Também pretende-se estudar o comportamento de adsorção e dessorção de carotenoides em leito fixo e modelagem dos dados experimentais para dimensionar o processo para escalas industriais.

Referências

ABRAPALMA. **Óleo da palma no dia a dia**. Disponível em: <<http://www.abrapalma.org/pt/oleo-da-palma-no-dia-a-dia/#>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 1997. v. 124

AHMAD, A. L.; CHAN, C. Y.; ABD SHUKOR, S. R.; MASHITAH, M. D. Recovery of oil and carotenes from palm oil mill effluent (POME). **Chemical Engineering Journal**, v. 141, n. 1–3, p. 383–386, 2008.

AHMAD, A. L.; CHAN, C. Y.; ABD SHUKOR, S. R.; MASHITAH, M. D. Adsorption kinetics and thermodynamics of β -carotene on silica-based adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2–3, p. 378–384, 2009a.

AHMAD, A. L.; CHAN, C. Y.; ABD SHUKOR, S. R.; MASHITAH, M. D. Optimization of carotene recovery from extracted oil of POME by adsorption chromatography using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 2, p. 279–285, 2010a.

AHMAD, A. L.; CHAN, C. Y.; ABD SHUKOR, S. R.; MASHITAH, M. D. Adsorption chromatography of carotenes from extracted oil of palm oil mill effluent. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, n. 21, p. 2623–2627, 2010b.

AHMAD, A. L.; CHAN, C. Y.; ABD SHUKOR, S. R.; MASHITAH, M. D.; SUNARTI, A. R. Isolation of carotenes from palm oil mill effluent and its use as a source of carotenes. **Desalination and Water Treatment**, v. 7, n. 1–3, p. 251–256, 2009b.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 2, p. 143–152, 2003.

ALMEIDA, E. S. **Adsorção de β -caroteno de óleo de palma em terras clarificantes comerciais: cinética, equilíbrio e mecanismos**. 2016. Universidade de Brasília, 2016.

ALVES, A. A.; PEREIRA, V. M.; LEÃO, A. P.; FORMIGHERI, E. F.; CAPDEVILLE, G.; SOUZA, M. T. J. Advancing palm genomics by developing a high-density battery of molecular markers for *Elaeis oleifera* for future downstream applications. In: 5th Congress of the Brazilian Biotechnology Society, 4, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis, SC: BMC Proceedings, 2013.

AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. A. C. S.; FARO, Z. P. Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. **Revista de Nutrição**, p. 233–243, 2006.

ANIZA, A. **Extraction of a-carotene and other carotene components from crude palm oil using resin chromatography method**. 1995. University Pertanian Malaysia, 1995.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 5. ed. [s.l.] America Oil Chemists' Society, 1998.

ATKINS, P. **Físico-Química**. v. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.

BAHARIN, B. S.; ABDUL RAHMAN, K.; ABDUL KARIM, M. I.; OYAIZU, T.; TANAKA, K.; TANAKA, Y.; TAKAGI, S. Separation of palm carotene from crude palm oil by adsorption chromatography with a synthetic polymer adsorbent. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 3, p. 399–404, 1998.

BARROS, A. N. C. **Purificação de penicilina G por adsorção em resinas hidrofóbicas**. 2008. Universidade Federal de São Carlos, 2008.

BELTER, P. A.; CUSLLER, E. L.; WEI-SHOU, H. **Bioseparations: downstream processing for biotechnology**. [s.l.] Wiley-interscience, 1988.

BOLHASSANI, A.; KHAVARI, A.; BATHAIE, S. Z. Saffron and natural carotenoids: Biochemical activities and anti-tumor effects. **Biochimica et Biophysica Acta - Reviews on Cancer**, v. 1845, n. 1, p. 20–30, 2014.

BRITTON, G.; LIAAEN-JENSEM, S.; PFANDER, H. **Carotenoids Handbook**. 1. ed. [s.l.] Springer Basel AG, 2004.

BURRI, B. J. Beta-carotene and human health: A review of current research. **Nutrition Research**, v. 17, n. 3, p. 547–580, 1997.

CAMILLO, J.; BRAGA, V. C.; MATTOS, J. K. A.; LOPES, R.; CUNHA, R. N. V.; PADILHA, J.; SCHERWINSHI-PEREIRA, J. E. Parâmetros biométricos de sementes de acessos de palma de óleo de banco de germoplasma brasileiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 49, p. 604–612, 2014.

CHAN, K. W.; BAHARIN, B. S.; MAN, Y. B. C.; TAKAGI, S. Adsorption isotherm studies of palm carotene extraction by synthetic polymer adsorbent. **Journal of Food Lipids**, v. 7, n. 2, p. 127–141, 2000.

CHUANG, M. H.; BRUNNER, G. Concentration of minor components in crude palm oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, n. 2, p. 151–156, 2006.

- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, B. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 7. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1997.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Flórida: CRC Press, 1999.
- DAMAYANTI, S.; ANDRY, S.; KHAIRURRIJAL; KARTASASMITA, R. E. Isolation of β -carotene from palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) oil using transesterification-adsorption-desorption method and its characterization. **Journal of Applied Sciences**, v. 14, n. 20, p. 2615–2621, 2014.
- DELLE SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187–439, 2001.
- DI MASCIIO, P.; KAISER, S.; SIES, H. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 274, n. 2, p. 532–538, 1989.
- DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. V. 2 ed. Danvers, MA: Imperial College Press, 1998.
- FECHTNER, M.; KIENLE, A. Efficient simulation and equilibrium theory for adsorption processes with implicit adsorption isotherms – Ideal adsorbed solution theory. **Chemical Engineering Science**, v. 177, p. 284–292, 2018.
- FIEDOR, J.; BURDA, K. Potential role of carotenoids as antioxidants in human health and disease. **Nutrients**, v. 6, n. 2, p. 466–488, 2014.
- FREITAS, J. V.; LOPES, N. P.; GASPAR, L. R. Photostability evaluation of five UV-filters, trans-resveratrol and beta-carotene in sunscreens. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 78, p. 79–89, 2015.
- GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. ; MARCON, E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of palm oil by solvent extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 160, p. 106–111, 2016.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- HUDIYONO, S.; SEPTIAN, A. Optimization Carotenoids Isolation Of The Waste Crude Palm Oil Using α -Amylase, β -Amylase, And Cellulase. **Journal of Applied Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 7–12, 2012.
- JOOS, P.; TOMOIA-COTISEL, A.; SELLERS, A. J.; TOMOIA-COTISEL, M.

Adsorption kinetics of some carotenoids at the oil/water interface. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 37, n. 3–4, p. 83–91, 2004.

KANNAN, P. K. P.; GUNDAPPA, G. K. A. Impact of different deacidification methods on quality characteristics and composition of olein and stearin in crude red palm oil. **Journal of oleo science**, v. 63, n. 12, p. 1209–21, 2014.

KARO, J. A. K.; SEMBIRING, S. B.; BANGUN, N.; HERAWAN, T. Adsorption and Desorption Carotenoids of Raw Palm Oil (Crude Palm Oil/CPO) using Salt M-Polystyrene Sulfonate (M = Na, Mg, Ca, Sr and Ba). **Indian Journal of Science and Technology**, v. 7, n. 12, p. 1925–1932, 2014.

KENNEDY, J. F.; CABRAL, J. M. S. **Recovery Processes for Biological Materials**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1995.

KHATUN, R.; REZA, M. I. H.; MONIRUZZAMAN, M.; YAAKOB, Z. **Sustainable oil palm industry: The possibilities**.

KUPAN, S.; HAMID, H.; KULKARNI, A.; YUSOFF, M. Extraction and analysis of beta-carotene recovery in CPO and oil palm waste by using HPLC. **ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 11, n. 4, p. 2184–2188, 2016.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LATIP, R. A.; BAHARIN, B. S.; CHE MAN, Y. B.; ABDUL RAHMAN, R. Evaluation of different types of synthetic adsorbents for carotene extraction from crude palm oil. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, p. 1277–1281, 2000.

LIU, Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 320, n. 1–3, p. 275–278, 2008.

MAY, C. Y.; NESARETNAM, K. Research advancements in palm oil nutrition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1301–1315, 2014.

MAYAMOL, P. N.; BALACHANDRAN, C.; SAMUEL, T.; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN, C. Process technology for the production of micronutrient rich red palm

olein. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 6, p. 587–596, 2007.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1997.

MELO, A. C. C. A. **Recuperação de β -caroteno a partir de matriz etanólica utilizando processos de adsorção**. 2016. Universidade Tiradentes, 2016.

MESQUITA, S. S.; TEIXEIRA, C. M. L. L.; SERVULO, E. F. C. Carotenoides: Propriedades, Aplicações e Mercado. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 672–688, 2017.

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION. **Diaion, Manual of Ion Exchange resins and Synthetic Adsorbent I** Separation Materials Department, , 1995. .

MONTEIRO, K. F. G.; HOMMA, A. K. O. Diferentes Sistemas de Produção com Palma de Óleo (*Elaeis guineensis* Jacq.) e a Participação do Brasil no Cenário Internacional. **Observatorio de la Economía Latinoamericana**, v. 200, p. 1–17, 2014.

MONTEIRO, K. F. G.; HOMMA, A. K. O. Cenário Atual do Mercado de Sementes de Palma de Óleo no Brasil. **Observatorio de la Economía Latinoamericana**, 2017.

MONTEIRO, K. F. G.; HOMMA, A. K. O.; MENEZES, A. J. E. A.; SANTOS, J. C.; MOTA, K. A. J. A Sustentabilidade Socioambiental em Sistemas Agroindustriais com Palma de Óleo no Estado do Pará. **Revista Desarrollo Local Sostenible**, v. 9, p. 1–17, 2016.

MONTOYA, C.; COCHARD, B.; FLORI, A.; CROS, D.; LOPES, R.; CUELLAR, T.; ESPEOUT, S.; SYAPUTRA, I.; VILLENEUVE, P.; PINA, M.; RITTER, E.; LEROY, T.; BILLOTTE, N. Genetic architecture of palm oil fatty acid composition in cultivated oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) compared to its wild relative *E. oleifera* (H.B.K) Cortés. **PLoS ONE**, v. 9, n. 5, 2014.

MOZZON, M.; PACETTI, D.; LUCCI, P.; BALZANO, M.; FREGA, N. G. Crude palm oil from interspecific hybrid *Elaeis oleifera* × *Elaeis guineensis*: Fatty acid regiodistribution and molecular species of glycerides. **Food Chemistry**, v. 141, n. 1, p. 245–252, 2013.

MUHAMMAD; CHOONG, T. S. Y.; CHUAH, T. G.; YUNUS, R.; YAP, Y. H. T. Adsorption of β -carotene onto mesoporous carbon coated monolith in isopropyl alcohol and n-hexane solution: Equilibrium and thermodynamic study. **Chemical Engineering**

Journal, v. 164, n. 1, p. 178–182, 2010.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. **Bioresource Technology**, v. 64, n. 1, p. 77–79, 1998.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. .; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. **S. Adsorção: Aspectos teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NG, M. H.; CHOO, Y. M. Improved Method for the Qualitative Analyses of Palm Oil Carotenes Using UPLC. **Journal of Chromatographic Science**, v. 54, n. 4, p. 633–638, 2016.

OOI, C. K.; CHOO, Y. M.; YAP, S. C.; BASIRON, Y.; ONG, A. S. H. Recovery of carotenoids from palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 4, p. 423–426, 1994.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 39–46, 2004.

PACHECO, S. **Preparo de padrões analíticos, estudo de estabilidade e parâmetros de validação para ensaio de carotenóides por cromatografia líquida**. 2009. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2009.

PORIM. **PORIM test methods: Carotene content**. Kuala Lumpur: Palm Oil Research Institute of Malaysia, 1990.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAIOL, I. A. S.; OLIVEIRA, L. H. F.; OLIVEIRA, R. S.; MACHADO, N. T.; ARAUJO, M. E. Adsorção de carotenoides do óleo de palma (*Elaeis guinnensis*) em aluminas ativadas. In: II Encontro de Ciência e Tecnologia da Amazônia, Belém do Pará. **Anais...** Belém do Pará: 2006.

REHM, H. J.; REED, G. **Biotechnology**, 3. Bioprocess ed. New York: VCH Publishers Inc., 1993.

REIS, H. F. A. F.; LIMA, L. P.; PEREZ, R. Palma no Brasil: Viabilidade da Produção de Óleo ou Biodiesel? **Revista de Política Agrícola**, n. 2, p. 20–30, 2017.

RIBEIRO, J. A. A.; ALMEIDA, E. S.; NETO, B. A. D.; ABDELNUR, P. V.; MONTEIRO, S. Identification of carotenoid isomers in crude and bleached palm oils

by mass spectrometry. **LWT - Food Science and Technology**, v. 89, p. 631–637, 2018.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NAIDU, S. G.; NIGAM, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-batch mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 1, p. 43–49, 2002.

ROELS, J. A. **Energetics and Kinetics in Biotechnology**. New York: Elsevier, 1983.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1984.

RUTZ, J. K.; BORGES, C. D.; ZAMBIAZI, R. C.; CRIZEL-CARDOZO, M. M.; KUCK, L. S.; NOREÑA, C. P. Z. Microencapsulation of palm oil by complex coacervation for application in food systems. **Food Chemistry**, v. 220, p. 59–66, 2017.

SAINI, R. K.; NILE, S. H.; PARK, S. W. Carotenoids from fruits and vegetables: Chemistry, analysis, occurrence, bioavailability and biological activities. **Food Research International**, v. 76, p. 735–750, 2015.

SAMPAIO, K. A.; AYALA, J. V.; SILVA, S. M.; CERIANI, R.; VERHE, R.; MEIRELLES, A. J. A. Thermal Degradation Kinetics of Carotenoids in Palm Oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 90, n. 2, p. 191–198, 2013.

SANGKHARAK, K.; PICHID, N.; YUNU, T.; KINGMAN, P. Separation of Carotenes and Vitamin E from Palm Oil Mill Effluent Using Silica from Agricultural Waste as an Adsorbent. **Walailak Journal of Sciences and Technology**, v. 13, n. 11, p. 939–947, 2016.

SHIN, H. S.; KIM, J. H. Isotherm, kinetic and thermodynamic characteristics of adsorption of paclitaxel onto Diaion HP-20. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 7, p. 917–924, 2016.

SILVA, A. O.; SAMPAIO, F. A.; QUEIROZ, I. P. C. S.; CONCEIÇÃO, K. N.; SILVA, V. F. Antioxidant power of carotenoids, flavonoids and vitamin E in preventing arteriosclerosis. **Revista Ciência & Saberes**, v. 2, n. 4, p. 320–324, 2016.

SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; CERIANI, R.; VERH, R.; STEVENS, C.; DE GREYT, W.; MEIRELLES, A. J. A. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 4, p. 341–349, 2013.

SLUIJS, I.; CADIER, E.; BEULENS, J. W. J.; VAN DER A, D. L.; SPIJKERMAN,

A. M. W.; VAN DER SCHOUW, Y. T. Dietary intake of carotenoids and risk of type 2 diabetes. **Nutrition, metabolism, and cardiovascular diseases: NMCD**, v. 25, n. 4, p. 376–81, 2015.

SMITH, A. **Cephalosporins**. Murray Moo ed. Oxford: Pergamom Press, 1995. v. 3

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJO, J. C. Batch and fixed bed column studies on phenolic adsorption from wine vinasses by polymeric resins. **Journal of Food Engineering**, v. 209, 2017.

SUNDRAM, K. **Labeling Sustainable Palm Oil Products As Wildlife-Friendly May Earn You More Brand Loyalty Among Customers**. Disponível em: <<https://wholefoodsmagazine.com/blog/labeling-sustainable-palm-oil-products-as-wildlife-friendly-may-earn-you-more-brand-loyalty-among-customers/>>. Acesso em: 22 jan. 2018.

UENOJO, M.; MARÓSTICA, M. R.; PASTORE, G. M. Carotenóides: Propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Quimica Nova**, v. 30, n. 3, p. 616–622, 2007.

USDA. Oilseeds: World Market and Trade. **Oilseeds: World Market and Trade**, n. November, p. 6, 2016.

VON LINTIG, J.; SIES, H. Carotenoids. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 539, n. 2, p. 99–101, 2013.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25–34, 2005.

ZEB, A.; MEHMOOD, S. Carotenoids Contents from Various Sources and Their Potential Health Applications. **Pakistan Journal of Nutrition**, v. 3, n. 3, p. 199–204, 2004.

Apêndice A - Decaimento da concentração de carotenoides totais expressos em β -caroteno em função do tempo

A determinação das concentrações dos pontos experimentais foi calculada a partir da seguinte expressão:

$$C_t = (Abs_{450} \cdot 2,4227) \times \frac{0,01}{m_{amostra}} \quad (\text{Equação 12})$$

em que C_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a concentração de β -caroteno em qualquer tempo t (min). A primeira parte da expressão refere-se a conversão do sinal de absorbância do espectro de UV-vis (Abs_{450}) em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A multiplicação da concentração por 0,01 corresponde a diluição da micela em um balão de 10 mL (0,01 L), $m_{amostra}$ (g) é a amostra pesada para a leitura no espectrofotômetro UV-vis.

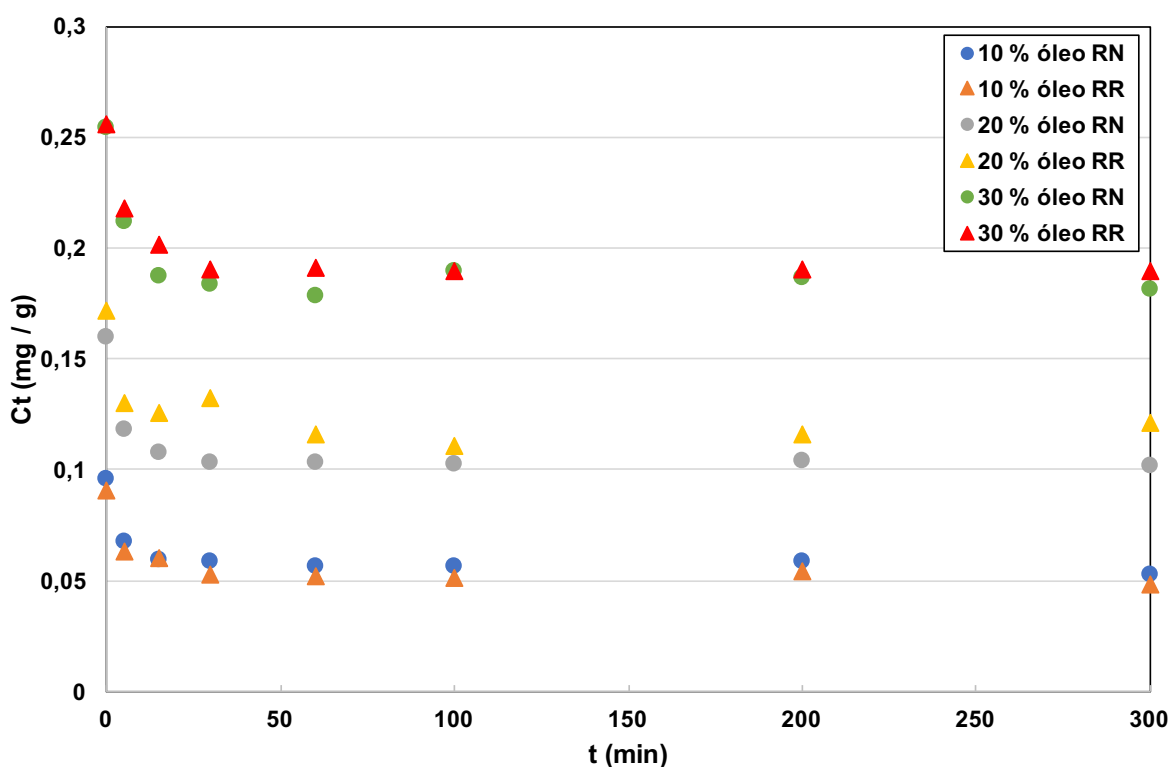


Figura 27 – Concentração de carotenoides totais expressos em β -caroteno em função do tempo, na temperatura de 40°C usando resina nova e regenerada.

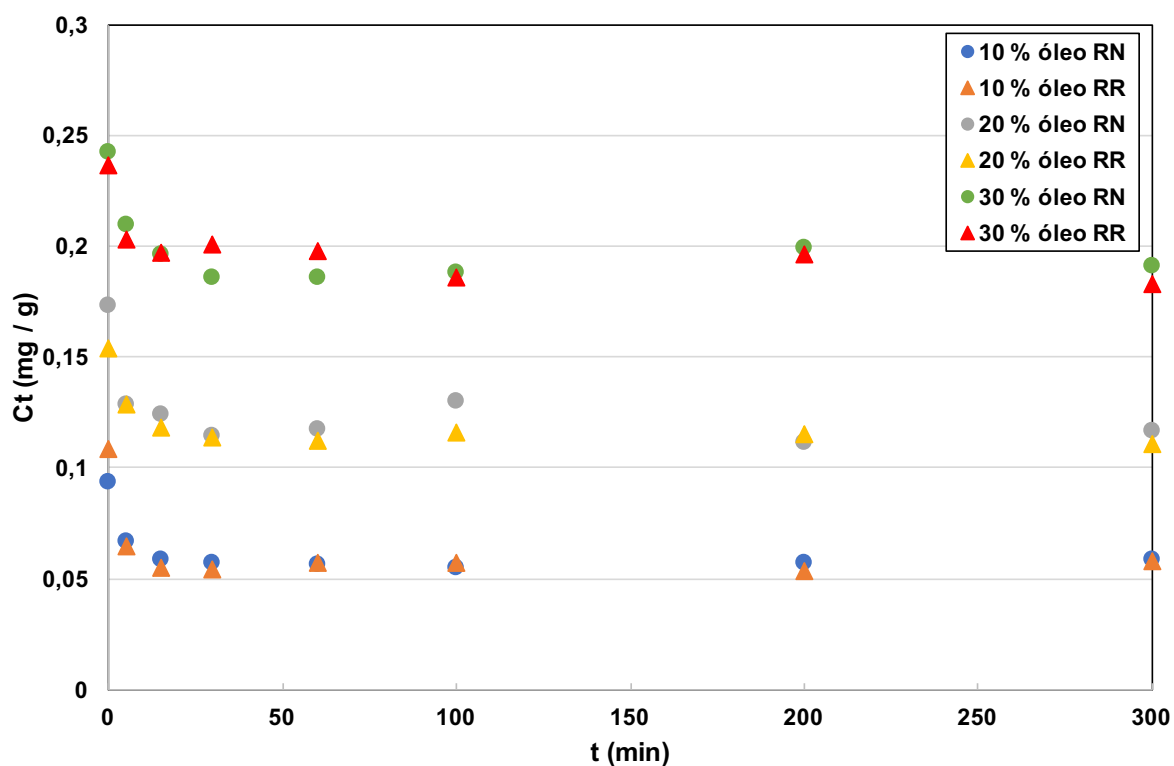


Figura 28 – Concentração de carotenoides totais expressos em β -caroteno em função do tempo, na temperatura de 50°C usando resina nova e regenerada

Apêndice B – Dados experimentais para o cálculo da eficiência de recuperação dos carotenoides do óleo de palma

Tabela 11 – Dados experimentais usados para os cálculos de eficiência de recuperação dos carotenoides.

<i>Resina Nova</i>										
% micela	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
30°C										
m_{micela} (g)	10,056	10,032	10,092	10,050	10,137	10,098	10,177	10,057	10,020	10,074
$C_{0,adsorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0483	0,0796	0,1173	0,1516	0,1905	0,2253	0,2641	0,3016	0,3195	0,3632
$m_{n-hexano}$ (g)	10,03	10,15	10,14	10,04	10,07	10,04	10,05	10,03	10,10	10,14
$C_{e,desorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0437	0,0641	0,0936	0,1146	0,1357	0,1561	0,1701	0,1895	0,1772	0,1879
40°C										
m_{micela} (g)	10,05	10,09	10,06	10,10	10,05	10,04	10,09	10,03	10,01	10,28
$C_{0,adsorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0510	0,0892	0,1229	0,1554	0,1900	0,2265	0,2650	0,2994	0,3553	0,3669
$m_{n-hexano}$ (g)	10,07	10,14	10,69	10,47	10,12	10,12	10,21	10,19	10,24	10,07
$C_{e,desorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0396	0,0644	0,0846	0,0991	0,1269	0,1393	0,1343	0,1615	0,1788	0,1860
50°C										
m_{micela} (g)	10,14	10,02	10,14	10,04	10,03	10,19	10,06	10,25	10,03	10,06
$C_{0,adsorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0460	0,0813	0,1156	0,1522	0,1896	0,2179	0,2539	0,2921	0,2231	0,3695
$m_{n-hexano}$ (g)	10,17	10,10	10,19	10,11	10,13	10,10	10,08	10,17	10,05	10,06
$C_{e,desorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0394	0,0725	0,0910	0,1188	0,1315	0,1678	0,1659	0,1766	0,1942	0,2085
<i>Resina Regenerada</i>										
% micela	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
30°C										
m_{micela} (g)	10,13	10,04	10,08	10,05	10,06	10,02	10,12	10,18	10,15	10,08
$C_{0,adsorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0468	0,0822	0,1194	0,1573	0,1903	0,2284	0,2610	0,3048	0,3415	0,3797
$m_{n-hexano}$ (g)	10,07	10,11	10,36	10,03	10,04	10,38	10,07	10,21	10,05	10,12
$C_{e,desorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0443	0,0692	0,0897	0,1150	0,1327	0,1493	0,1679	0,1746	0,1945	0,2002
40°C										
m_{micela} (g)	10,04	10,07	10,20	10,01	10,01	10,03	10,07	10,05	10,30	10,42
$C_{0,adsorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0484	0,0840	0,1167	0,1540	0,1841	0,2218	0,2552	0,2982	0,3187	0,3645
$m_{n-hexano}$ (g)	10,06	10,03	10,13	10,04	10,20	10,27	10,05	10,08	10,07	10,09
$C_{e,desorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0457	0,0671	0,0958	0,1174	0,1303	0,1438	0,1639	0,1743	0,2033	0,1945
50°C										
m_{micela} (g)	10,03	10,06	10,06	10,02	10,16	10,05	10,01	10,04	10,02	10,04
$C_{0,adsorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0569	0,0914	0,1283	0,1639	0,1967	0,2325	0,2633	0,3019	0,3362	0,3641
$m_{n-hexano}$ (g)	10,08	10,34	10,12	10,28	10,08	10,03	10,08	10,24	10,14	10,39
$C_{e,desorção}$ (mg·g ⁻¹)	0,0569	0,0709	0,1011	0,1189	0,1294	0,1526	0,1680	0,1928	0,1970	0,2022